

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平8-138669**

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全9頁)

(21)出願番号

特願平6-269910

(22)出願日

平成6年(1994)11月2日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 高西 慶次郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 松田 良夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 塚本 遼

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 正極活物質、その製造方法およびそれを用いた非水溶媒系二次電池

(57)【要約】

【構成】 (1) 化学式  $L_{1-x} A_x N_{1-y} B_y O_2$  (但し、Aはアルカリもしくはアルカリ土類金属元素、Bは少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中x、yのモル数は、 $0 < x \leq 0.10$ 、 $0 < y \leq 0.30$ ；ただし、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、yは全遷移金属元素の総モル数、また、y=0の時は、Aは少なくともアルカリ土類金属を含む) で表される化合物を用いた正極活物質。

(2) リチウムまたはAを含む出発原料を、ニッケルまたはBを含む出発原料に対して化学量論比で1、0.5以上、1.25以下の割合で調合し、かつ、原料を酸素雰囲気中で焼成後、未反応のアルカリ分を除去することを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

(3) 上記(1)項記載の正極活物質を用いることを特徴とする非水溶媒系二次電池。

【効果】 本発明により、高容量で充放電サイクルに優れた高性能の正極活物質およびそれを用いた二次電池を提供することができる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式  $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}B_yO_2$  (但し、Aはアルカリもしくはアルカリ土類金属元素、Bは少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中x、yのモル数は、 $0 < x \leq 0.10$ 、 $0 < y \leq 0.30$ ；但し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、yは全遷移金属元素の総モル数、また、y=0の時は、Aは少なくともアルカリ土類金属を含む)で表される化合物を用いた正極活物質。

【請求項 2】 リチウムまたはAを含む出発原料を、ニッケルまたはBを含む出発原料に対して化学量論比で1.05以上、1.25以下の割合で調合し、かつ、原料を酸素雰囲気中で焼成後、未反応のアルカリ分を除去することを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 3】 該アルカリ分の除去が、水洗によることを特徴とする請求項2記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】 請求項1記載の正極活物質を用いることを特徴とする非水溶媒系二次電池。

【請求項 5】 請求項2記載の方法で製造された正極活物質を用いることを特徴とする請求項4記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 6】 負極活物質に炭素質材料を用いることを特徴とする請求項4または5記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項 7】 該炭素質材料が、炭素繊維であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の記載の非水溶媒系二次電池。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、正極活物質、およびその製造方法、およびかかる正極活物質を用いた非水溶媒系二次電池に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラやノート型パソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池であるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。そのため、比重が0.534と固体の単体中最も軽いうえ、電位が極めて卑であり、単位重量当たりの電流容量も金属負極材料中最大であるリチウム金属を使用するリチウム二次電池が検討された。

【0003】 しかし、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、放電時に負極の表面に樹枝状のリチウム(デンドライト)が再結晶し、充放電サイクルによってこれが成長する。このデンドライトの成長は、二次電池のサイクル特性を劣化させるばかりではなく、最悪の場合には正極と負極が接触しないように配置された隔膜(セパレータ)を突き破って、正極と電気的に短絡、発

火して電池を破壊してしまう。そこで、例えば、特開昭62-90863号公報に示されているように、コークス等の炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをドーピング、脱ドーピングすることにより使用する二次電池が提案された。これによって、上述したような充放電の繰り返しにおける負極の劣化問題を回避できることが分かった。また、このような各種炭素質材料は、アニオンをドーピングして正極として用いることも可能である。上記の炭素質材料へのリチウムイオンあるいはアニオンのドーピングを利用した電極を利用した二次電池としては、特開昭57-208079号公報、特開昭58-93176号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開平3-66856号公報等が公知である。

【0004】 このような炭素質材料としては、粉末の形狀のもの、炭素繊維あるいは炭素繊維構造体など、いずれの形態で用いてもよい。

【0005】 さらに、最近では、高エネルギー密度化の要求に応えるべく、電池電圧が4V前後を示すものが現れ、注目を浴びている。電池電圧の高電圧化は、正極に高電位を示す活物質の探索、開発によって進められ、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物が知られている。なかでも、 $Li_xCoO_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )、 $Li_xNiO_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ) などが、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望であると考えている。このなかでも、 $LiNiO_2$  は、 $LiCoO_2$  に比べて、原料がコスト安であり、かつ、供給が安定していること、さらには、4V級の活物質ではあるが、充電電位が幾分低いことから電解液の安定性が良い、などという利点から、特に精力的に研究が進められている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 $LiNiO_2$  は、100mAh/g程度の比較的低い放電容量で充放電を繰り返した場合は、サイクル寿命特性には特に問題がないが、100mAh/g程度以上の放電容量で充放電を繰り返した場合は、著しい容量劣化を起こし、実用上使用不可能であるという課題があった。

【0007】 すなわち、本発明者が $LiNiO_2$  を正極活物質に用いたリチウム二次電池の充放電サイクルによる放電容量の劣化の原因について検討した結果、次の2つの理由によってサイクル劣化が著しく起こるのではないかとの結論を得た。すなわち、(1)ニッケルと酸素との共有結合が弱く、充電時リチウムをデインターカレーションした時、層状構造を維持できず、部分的に構造が破壊されてしまい、その後の放電時にリチウムがインターカレーションする場所が減少てしまい、放電容量の劣化を起こす、(2) $LiCoO_2$  の場合、充電時にリチウムのデインターカレーションに伴い生じた4価

のコバルトが、3d軌道 ( $t_{2g}$ ) に不対電子を有するため、充電中に電子伝導性が増加するのに対して、 $\text{LiNiO}_2$  の場合、充電時に生じた4価のニッケルは、3d軌道 ( $t_{2g}$ ) が6個の電子で満たされており不対電子が存在しないために充電中に電子伝導性が低下し、その結果、放電初期に大きな過電圧を生じて放電容量の劣化を起こす、と考えられる。

【0008】 $\text{LiNiO}_2$  の場合は、(1) と (2) が同時に起こるため、充放電サイクルに伴って、著しいサイクル劣化を引き起こすと考えられる。そのため、(1) と (2) の両方を解決しないと実用上のサイクル寿命特性の改善にはならない。

【0009】ここで、以前から、特に (1) に関して、特開平5-299092号公報 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ )、特開平6-150929号公報 ( $\text{Li}_x\text{M}_y\text{NiO}_2$ ; MはNa、Kのうち少なくとも1つ)、特開平5-325966号公報など幾つかの改善が提案されてきた。特開平6-150929号公報は、リチウムの一部をナトリウムまたはカリウムに置換することによって、充電時リチウムをデインターカレーションした時、置換したナトリウムまたはカリウムによって層状構造を維持しようとするものであるが、この場合、リチウム層のナトリウムまたはカリウムがリチウムイオンの拡散を阻害してしまい、放電容量を低下させてしまうという欠点がある。特開平5-299092号公報および特開平5-325966号公報は、ニッケルの一部をマンガンあるいはコバルトに置換することによって、充電時リチウムをデインターカレーションした時、置換したマンガンあるいはコバルトによって層状構造を維持しようとするものであるが、数百回以上のサイクル寿命特性を要求される実用上のサイクル劣化改善には全然不十分である。

【0010】また、(2) に関して、特開昭62-90863号公報、特開平6-124707号公報など幾つかの改善が提案されてきた。特開昭62-90863号公報 ( $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ ; Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、NはAl、In、Snの少なくとも1種) は、ニッケルの一部をアルミなどに置換することによって、電子伝導性を付与しようとするものであるが、放電電圧が低下する傾向があり、本来リチウム電池に期待されている高電圧、高エネルギー密度という特徴を損なってしまうという欠点がある。特開平6-124707号公報 ( $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ; MeはCu、Zn、Agのいずれか) は、ニッケルの一部を銅などの遷移金属元素で置換することによって、置換した銅などの遷移金属元素によって電子伝導性を付与しようとするものであるが、サイクル寿命特性の向上については何の記載もない。

【0011】また、特開平5-283076号公報 ( $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ; MeはTi、V、Mn、Feのいずれか) は、ニッケルの一部をチタンなどの遷移金

属元素に置換することによって、充電時リチウムをデインターカレーションした時、置換したチタンなどの遷移金属元素によって層状構造を維持し、かつ、電子伝導性を付与しようとするものであるが、数百回以上のサイクル寿命特性を要求される実用上のサイクル劣化改善にはまだ不十分である。

【0012】本発明は、上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、高容量で充放電サイクルに優れた正極活物質およびそれを用いた高性能の二次電池を提供することを目的とする。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

【0014】(1) 化学式  $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$  (但し、Aはアルカリもしくはアルカリ土類金属元素、Bは少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中x、yのモル数は、 $0 < x \leq 0.10$ 、 $0 < y \leq 0.30$  ; 但し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、yは全遷移金属元素の総モル数、また、y=0の時は、Aは少なくともアルカリ土類金属を含む) で表される化合物を用いた正極活物質。

【0015】(2) リチウムまたはAを含む出発原料を、ニッケルまたはBを含む出発原料に対して化学量論比で1.05以上、1.25以下の割合で調合し、かつ、原料を酸素雰囲気中で焼成後、未反応のアルカリ分を除去することを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【0016】(3) 請求項1記載の正極活物質を用いることを特徴とする非水溶媒系二次電池。」

本発明者らは、サイクル寿命特性の改善を鋭意検討した結果、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$  (但し、Aはアルカリもしくはアルカリ土類金属元素、Bは少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中x、yのモル数は、 $0 < x \leq 0.10$ 、 $0 < y \leq 0.30$  ; 但し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、yは全遷移金属元素の総モル数、また、y=0の時は、Aは少なくともアルカリ土類金属を含む) という一般的な化学式を有する正極活物質を見い出すに至ったのである。ここで、アルカリ金属元素としてはカリウムまたはナトリウムが、アルカリ土類金属元素としては、上述のバリウム以外に、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムが、遷移金属元素としてはマンガン以外にはスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルトが、それぞれ同様の効果を示した。

【0017】これは、リチウムと置換するアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素の量をリチウムの10%以内と小さくすることによって、初期容量の低下を押さえつつサイクル寿命特性の改善を達成することができ、かつ、ニッケルと遷移金属元素を置換することによって、層状構造を維持し、かつ、電子伝導性を付与することが

可能になり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属元素の効果と相乘的に作用しあって、良好なサイクル寿命特性が得られたものと推測される。

【0018】また、 $x$ が0.10よりも大きくなると、前述のとおりリチウムと置換したアルカリ金属元素がリチウムイオンの拡散を阻害してしまい、逆に抵抗成分になって初期の放電容量を大きく低下させてしまう。初期の放電容量の低下を抑えるには $x$ は0.05よりも小さい方が好ましい。また、 $y$ が0.3よりも大きくなると結晶構造が不安定になりサイクル寿命特性が悪くなってしまう。好ましくは、 $y$ は0.3よりも小さい方が、さらに好ましくは $y$ は0.2よりも小さい方がよい。

【0019】ここで、本発明に係わるアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素などの第三成分を添加、置換回溶させる場合、目的組成に正確に調合しても、再現性よく目的組成の活物質を得ることは非常に困難であった。そこで、蒸発分を考慮して、リチウムおよびアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素などの第三成分を含む出発原料を、ニッケルおよび遷移金属元素を含む出発原料に対して過剰に調合し、焼成後、未反応のアルカリ分を除去することで、再現性よく目的組成の活物質を得ることを見い出した。

【0020】次に本発明の正極活物質の製造方法について述べる。原料のリチウム化合物としては、一般的な炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、水酸化リチウムなどの塩またはその水和物、または酸化リチウム、過酸化リチウムなどの酸化物やヨウ化リチウムなどが挙げられる。ニッケルについても同様の塩またはその水和物、酸化物が挙げられ、他のアルカリ金属、アルカリ土類金属および3d遷移金属についても同様の出発原料が用いられる。

【0021】リチウムおよび添加元素であるアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素を目的の化学量論比よりも1.05～1.25倍多くなるように出発原料を調合する。こうして調合した原料を十分に混合した後、必要があれば成型して固相反応を起こしやすくした後、空気や純酸素などの酸化雰囲気中で、通常300～700°Cで予備焼成する。そして、ポールミルや擂漬機などを用いて二次粒子を解碎した後、再び酸化雰囲気中で、通常500～900°Cで焼成後、未反応のアルカリ分を除去し、次いで粉碎や分級操作などによって、粒度調整して正極活物質とした。過剰のアルカリ分を調合して合成した後、余分のアルカリ分を例えば、水洗などで除去することにより効果が生じる理由は明確にはなっていないが、この操作によって、より均質かつ再現性のある組成が得られることを組成分析によって確認している。

【0022】本発明に用いられる負極炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものが用いられる。炭素質材料の電子伝導性が集電の目的に対して充分でない場合、導電剤を添加すること

も好ましい。

【0023】また、炭素質材料が炭素繊維の場合、用いられる炭素繊維としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものが用いられる。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素繊維でも構わない。これらの炭素繊維の中で、炭素繊維が用いられる電極および電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素繊維が適宜選択されることが必要となる。上記炭素繊維の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素繊維やピッチ系炭素繊維が好ましく、この中でも、東レ(株)製の"トレカ"Tシリーズ、または、"トレカ"MシリーズなどのPAN系炭素繊維、メゾフェーズピッチコーカスを焼成して得られるピッチ系炭素繊維がさらに好ましく用いられる。

【0024】炭素繊維を電極にする際には、どのような形態をとっても構わないが、一軸方向に配置したり、もしくは布帛状やフェルト状の構造体にするなどが、好ましい形態となる。布帛状あるいはフェルト状などの構造体としては、織物、編物、組物、レース、網、フェルト、紙、不織布、マットなどが挙げられるが、炭素繊維の性質や電極特性などの点から、織物やフェルトなどが好ましい。

【0025】本発明の電極を用いた二次電池の電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、ブロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアニ塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【0026】本発明の電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

#### 【0027】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0028】実施例1～17

化学式  $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}B_yO_2$  (但し、Aはアルカリもしくはアルカリ土類金属元素、Bは少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中x、yのモル数は、 $0 < x \leq 0.10$ 、 $0 < y \leq 0.30$ ；但し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、yは全遷移金属元素の総モル数、また、y=0の時は、Aは少なくともアルカリ土類金属元素を含む)で示される化合物として、下記の18種類を用いた実施例を示す。

#### 【0029】実施例1. $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_0O_2$

実施例2.  $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_0O_2$

実施例3.  $Li_{0.97}K_{0.03}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$

実施例4.  $Li_{0.97}Na_{0.03}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$

実施例5.  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$

実施例6.  $Li_{0.95}Ba_{0.05}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$

実施例7.  $Li_{0.90}Ba_{0.10}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$

実施例8.  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.80}Mn_{0.20}O_2$

実施例9.  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.70}Mn_{0.30}O_2$

実施例10.  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$

実施例11.  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Ti_{0.10}O_2$

実施例12.  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Cu_{0.10}O_2$

実施例13.  $Li_{0.98}Mg_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$

実施例14.  $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$

実施例15.  $LiNi_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$

実施例16.  $LiNi_{0.80}Mn_{0.10}Co_{0.10}O_2$

実施例17.  $LiNi_{0.70}Mn_{0.10}Co_{0.20}O_2$

実施例18.  $LiNi_{0.90}Mn_{0.10}Co_{0.10}O_2$

この中で、前述の実施例5において用いた  $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$  の合成法について以下に詳細に説明する。

【0030】市販の高純度試薬の硝酸リチウム ( $LiNO_3$ )、水酸化ニッケル ( $Ni(OH)_2$ )、水酸化バリウム・8水塩 ( $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ )、二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を酸化物換算で  $Li_{1.10}Ba_{0.22}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$  となるように秤量し、自動乳鉢で十分に混合した後、アルミナ製のつぼ内に充填して、雰囲気焼成炉を用いて純酸素気流中 (流量1リットル/分)、650°Cで16時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、再び自動乳鉢で30分間粉碎し、二次粒子の凝集を解碎した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、800°Cで24時間保持し本焼成し、室温まで冷

却した後、メノウ製乳鉢で20分間粉碎して得られた粉末を蒸留水で2時間水洗した後、真空乾燥器を用いて150°Cで4時間乾燥させ、再度自動乳鉢で1時間粉碎して本発明の正極活物質粉末とした。得られた粉末を定量組成分析したところ、 $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$  の組成であることを確認した。

【0031】次に充放電特性評価用セルの作製方法について述べる。正極合剤は、結合剤であるポリフッ化ビニリデン活物質を10wt%になるように調合したN-メチルピロリドン (NMP) 溶液に、上記活物質：導電剤 (アセチレンブラック)：結合剤が89重量部：4重量部：7重量部となるように混合し、窒素気流中自動乳鉢で30分間混合して作製した。これを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布し、乾燥器内90°Cで乾燥後、裏面にも塗布、乾燥して両面に正極を形成した後、プレスして厚さ200μm、正極材塗布部の幅10mm、長さ20mmの正極を作製した。

【0032】次に、このようにして作製した正極の放電容量の評価を行った。電解液は1M  $LiBF_4$  を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート (各々体積比1:1) で、対極および参照極には金属リチウム箔を用いた、3極式セルで評価した。活物質当たりの電流密度は30mA/gの定電流で、4.1V (vs.  $Li^+ / Li$ ) まで充電した。充電後に、充電と同じ電流密度で3.0V (vs.  $Li^+ / Li$ ) まで放電した。さらに、充放電サイクルを繰り返し、100回目の放電容量と1回目の放電容量を比較して、次式で表される容量保持率を求めた。

$$\text{容量保持率 (\%)} = \{ (100\text{回目の放電容量}) / (1\text{回目の放電容量}) \} \times 100$$

他の実施例についても、カリウム、ナトリウム、ストロンチウムおよびマグネシウムの出発原料に炭酸塩、コバルトおよび銅の出発原料に二水酸化物、チタンの出発原料に二酸化物、を用い、目的の組成になるように、過剰にリチウム化合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物を調合した以外は、同様にして正極活物質を作製した。アルカリ金属元素についてはフレーム原子吸光法で、その他の金属元素についてはICP発光分光分析法を用いた定量組成分析の結果、いずれも、誤差範囲内で各実施例に示した目的組成であることを確認した。ここで、各実施例の仕込み組成および定量分析組成を表1に示した。また、各実施例の初期容量と容量保持率を表2に示した。

【0033】さらに、本発明の正極活物質と炭素繊維を組み合わせて作製した二次電池についても実施例19に示す。

#### 【0034】実施例19

実施例5にて作製した正極活物質30mgに、市販のPAN系炭素繊維 ("トレカ" T-300、東レ(株)製) 1ストランド (3K: 3000本) 7mgを負極に

し、多孔質ポリプロピレンフィルム（セルガード#2500、ダイセル化学（株）製）のセパレータを介して重ね合わせて、二次電池を作製した。電解液は、1M過LiBF<sub>4</sub>を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート（各々体積比で1:1）を用いた。このようにして作製した二次電池を用いて、炭素繊維重量当たりの

電流密度40mA/gの定電流で、4.10Vまで充電した。充電後、40mA/gの定電流で放電させた。この時の初期容量（正極活物質重量換算）と容量保持率の結果を表2に示した。

【0035】

【表1】

表1. 実施例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
実施例1.	Li <sub>1.29</sub> Ba <sub>0.025</sub> Ni <sub>1.00</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.021</sub> Ni <sub>1.0</sub> O <sub>2</sub>
実施例2.	Li <sub>1.29</sub> Sr <sub>0.025</sub> Ni <sub>1.00</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Sr <sub>0.021</sub> Ni <sub>1.0</sub> O <sub>2</sub>
実施例3.	Li <sub>1.07</sub> K <sub>0.035</sub> Ni <sub>0.900</sub> Mn <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.97</sub> K <sub>0.030</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例4.	Li <sub>1.07</sub> Na <sub>0.036</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.97</sub> Na <sub>0.031</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例5.	Li <sub>1.08</sub> Ba <sub>0.022</sub> Ni <sub>0.900</sub> Mn <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.020</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例6.	Li <sub>1.05</sub> Ba <sub>0.055</sub> Ni <sub>0.900</sub> Mn <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.051</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例7.	Li <sub>0.990</sub> Ba <sub>0.11</sub> Ni <sub>0.900</sub> Mn <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.90</sub> Ba <sub>0.10</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例8.	Li <sub>1.18</sub> Ba <sub>0.024</sub> Ni <sub>0.800</sub> Mn <sub>0.200</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.021</sub> Ni <sub>0.80</sub> Mn <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>
実施例9.	Li <sub>1.18</sub> Ba <sub>0.024</sub> Ni <sub>0.700</sub> Mn <sub>0.300</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.021</sub> Ni <sub>0.70</sub> Mn <sub>0.30</sub> O <sub>2</sub>
実施例10.	Li <sub>1.03</sub> Ba <sub>0.021</sub> Ni <sub>0.900</sub> Co <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.020</sub> Ni <sub>0.90</sub> Co <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例11.	Li <sub>1.03</sub> Ba <sub>0.021</sub> Ni <sub>0.900</sub> Ti <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.019</sub> Ni <sub>0.90</sub> Ti <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例12.	Li <sub>1.03</sub> Ba <sub>0.021</sub> Ni <sub>0.900</sub> Cu <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.020</sub> Ni <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例13.	Li <sub>1.08</sub> Mg <sub>0.022</sub> Ni <sub>0.900</sub> Co <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.021</sub> Ni <sub>0.90</sub> Co <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例14.	Li <sub>1.08</sub> Sr <sub>0.022</sub> Ni <sub>0.900</sub> Co <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>0.98</sub> Sr <sub>0.020</sub> Ni <sub>0.90</sub> Co <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例15.	Li <sub>1.10</sub> Ni <sub>0.900</sub> Mn <sub>0.050</sub> Co <sub>0.050</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>1.0</sub> Ni <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.051</sub> Co <sub>0.049</sub> O <sub>2</sub>
実施例16.	Li <sub>1.10</sub> Ni <sub>0.800</sub> Mn <sub>0.100</sub> Co <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>1.0</sub> Ni <sub>0.80</sub> Mn <sub>0.10</sub> Co <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>
実施例17.	Li <sub>1.10</sub> Ni <sub>0.700</sub> Mn <sub>0.100</sub> Co <sub>0.200</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>1.0</sub> Ni <sub>0.70</sub> Mn <sub>0.10</sub> Co <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>
実施例18.	Li <sub>1.10</sub> Ni <sub>0.600</sub> Mn <sub>0.100</sub> Cu <sub>0.100</sub> O <sub>2</sub> Li <sub>1.0</sub> Ni <sub>0.60</sub> Mn <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>

【表2】

表2. 実施例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)		初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
実施例1	135	88	実施例11	144	94
実施例2	138	90	実施例12	142	92
実施例3	135	85	実施例13	140	92
実施例4	135	82	実施例14	148	95
実施例5	140	94	実施例15	138	90
実施例6	138	87	実施例16	138	88
実施例7	130	85	実施例17	135	86
実施例8	138	93	実施例18	135	92
実施例9	135	85	実施例19	140	94
実施例10	144	95			

比較例1

第3成分を添加しないこと以外は実施例5と同様にして、 $\text{LiNiO}_2$ からなる正極活物質を作製し、実施例5と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0036】比較例2

バリウムの添加量をリチウムに対して20重量%としたこと以外は、実施例5と同様にして $\text{Li}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製し、実施例5と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0037】比較例3

マンガンの添加量をニッケルに対して40重量%としたこと以外は、実施例5と同様にして $\text{Li}_{0.60}\text{Ba}_{0.20}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製し、実施例5と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0038】比較例4

マンガンとコバルトの添加量をニッケルに対して40重量%としたこと以外は、実施例5と同様にして $\text{Li}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製し、実施例5と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0039】比較例5

実施例5において、バリウムとマンガンの仕込み量を $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ となるように調合した以外は実施例5と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0040】比較例6

水洗で余分のアルカリ分を除去しなかったこと以外は実施例5と同様にして、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製した。さらに、実施例5と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0041】

【表3】

表3. 比較例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
比較例 1	130	45
比較例 2	110	75
比較例 3	130	50
比較例 4	130	58
比較例 5	100	20
比較例 6	評価不能	評価不能
比較例 7	128	41

表4. 比較例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
比較例 1	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{1.00}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{1.0}\text{O}_2$
比較例 2	$\text{Li}_{0.88}\text{Ba}_{0.22}\text{Ni}_{0.900}\text{Mn}_{0.100}\text{O}_2$ $\text{Li}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$
比較例 3	$\text{Li}_{1.08}\text{Ba}_{0.022}\text{Ni}_{0.600}\text{Mn}_{0.400}\text{O}_2$ $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.020}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$
比較例 4	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.600}\text{Mn}_{0.100}\text{Co}_{0.100}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
比較例 5	$\text{Li}_{0.980}\text{Ba}_{0.020}\text{Ni}_{0.800}\text{Mn}_{0.200}\text{O}_2$ $\text{Li}_{0.88}\text{Ba}_{0.017}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$
比較例 6	$\text{Li}_{1.18}\text{Ba}_{0.024}\text{Ni}_{0.800}\text{Mn}_{0.200}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.13}\text{Ba}_{0.023}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$

表2および表3から、本発明の正極活物質は、比較例1の未添加の $\text{LiNiO}_2$ 系と比べて、充放電特性、特にサイクル寿命特性が優れていることがわかる。また、実施例5～7と比較例2からは、 $x$ の値が0.10を越えると、特に初期容量が低下することが、また、実施例5、実施例8および実施例9と比較例3からは、 $y$ の値が0.30を越えると、特にサイクル寿命特性が劣化することがわかる。さらに、実施例15～17と比較例4から

比較例7

正極活物質に比較例1で作製した $\text{LiNiO}_2$ を用いた以外は実施例19と同様にして二次電池を作製した。

【0042】また、各比較例に示した正極活物質を定量組成分析したところ、比較例1～4は、誤差範囲内で目的組成であることを確認したが、比較例5ではリチウムおよびバリウムが目的組成より5%少なく、比較例6では逆に、リチウムおよびバリウムがそれぞれ5%多いことがわかった。比較例1～6の仕込み組成および定量分析組成を表4に示した。

【0043】

【表4】

は、添加遷移金属元素の総モル数である $y$ の値が0.30を越えると、特にサイクル寿命特性が劣化することがわかる。この傾向が、添加元素を変えて、若干の変動はあるものの同様であることを確認している。また、本発明の正極活物質に、電極性能を損ねることなく、さらに添加元素を加えてもよい。

【0044】次に、実施例5と比較例5、比較例6の結果から、過剰にリチウムおよびアルカリ金属またはアル

カリ土類金属を添加し、活物質合成後に水洗で除去することによって充放電特性に優れた正極が得られることが分かる。特に、過剰に添加し、水洗しなかったものは良好な正極が得られず、評価できなかった。さらに、実施例19と比較例7から、本発明の正極活物質を用いれば、サイクル寿命特性に優れた二次電池が得られることがわ

かる。

【0045】

【発明の効果】本発明により、高容量で充放電サイクルに優れた正極活物質およびそれを用いた高性能の二次電池を提供することができる。